

AN 2010-C95993 [201022] WPIX ~~1-11-10~~

TI Purifying hydrogen chloride, comprises contacting the hydrogen chloride with a washing agent containing chlorohydrin

DC A28; A97; E36; J01

IN GILBEAU P; KRAFFT P

PA (SOLV-C) SOLVAY SA

CYC 124

PI FR 2935968 A1 20100319 (201022)\* FR 29[1] <--

WO 2010029153 A1 20100318 (201022) EN

ADT FR 2935968 A1 FR 2008-56138 20080912; WO 2010029153 A1 WO 2009-EP61812 20090911

PRAI FR 2008-56138 20080912

IPCI C01B0007-00 [I,C]; C01B0007-00 [I,C]; C01B0007-01 [I,A]; C01B0007-07 [I,A]; C01B0007-07 [I,A]; C07D0301-00 [I,C]; C07D0301-00 [I,C]; C07D0301-02 [I,A]; C07D0301-02 [I,A]; C07D0303-00 [I,C]; C07D0303-00 [I,C]; C07D0303-08 [I,A]; C07D0303-08 [I,A]; C08G0059-00 [I,C]; C08G0059-00 [I,C]; C08G0059-02 [I,A]; C08G0059-02 [I,A]

AB FR 2935968 A1 UPAB: 20100331

NOVELTY - Purifying hydrogen chloride, comprises contacting the hydrogen chloride with a washing agent containing at least one chlorohydrin.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for: (1) a process for preparing a chlorohydrin, comprising the hydrogen chloride purification process, and reacting a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon and/or an ester of a polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon with a chlorinating agent containing the purified hydrogen chloride to obtain the chlorohydrin;

(2) preparing an epoxide, comprising the chlorohydrin preparation process, and subjecting the chlorohydrin by dehydrochlorination reaction; and

(3) preparing epoxy resins, glycidylethers, glycidylesters or products as coagulants or resins resistant to water, cationization agent, flame retardants agents or ingredients for detergents or of epichlorohydrin elastomers, comprising subjecting epichlorohydrin epoxide with at least one compound of monoalcohols, mono carboxylic acids, polyols, polyamines, amino alcohols, polyimides, polyamides, polycarboxylic acids, ammonia, amines, polyaminoamides, polyimines, amine salts, phosphoric acid, phosphoric acid salts, phosphorus oxychloride, phosphoric acid esters, phosphonic acids, phosphonic acid ester, phosphonic acids salts, phosphinic acids, phosphonic acid esters, phosphinic acid salt, phosphinic oxide, phosphine, ethoxylated alcohol and/or oxides of alkylene or phenylene, or subjecting epichlorohydrin by a reaction of homopolymerization.

USE - The process is useful for purifying hydrogen chloride.

ADVANTAGE - The process is compatible. The process reduces the level of organic aromatic compounds impurities for purifying hydrogen chloride, preferably less than 0.5 ppm. The process avoids contamination by impurities in the hydrogen chloride from manufacturing products using hydrogen chloride.

DESCRIPTION OF DRAWINGS - The figure shows a schematic representation of a process for purifying hydrogen chloride. Washing column (1)

Column sections (2, 3)

Purifier inlet pipe (4)

Purging system inlet pipe (5) Pump. (7)

TECH INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Process: In the process, at least one part of the hydrogen chloride is in gaseous state. The step (a) is performed at 10-120 degrees C and at pressure of 1-20 bar. Preferred Components: The hydrogen chloride contains organic aromatic compounds. The hydrogen chloride is a by-product for the manufacture of organic isocyanates by the reaction of phosgene with an organic amine. The aromatic compounds are chloroaromatic. The chlorohydrin is monochloropropanediol and/or dichloropropanol. The hydrogen chloride is utilized for a reaction of hydrochlorination of polyhydroxylated aliphatic hydrocarbon.

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Components: The washing agent contains water, alcohols, aldehydes, ketones, carboxylic acids, carboxylic acid esters, ethers, halogenated hydrocarbons, epoxides and/or metals. The washing agent is substantially constituted of a dichloropropanol in liquid

state. The washing agent has a speed of 0.5-50 wt.%, compared to speed of the purified hydrogen chloride.

FS CPI

MC CPI: A12-W11; E07-A03A; E07-A03C; E10-C04; E10-D01; E10-E04; E10-F02;  
E10-G02; E10-H01; E10-H04; E11-A01; E11-F08; E11-G04; E11-Q01A;  
E31-B02D; J01-D

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 935 968**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **08 56138**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **C 01 B 7/07** (2006.01), C 01 B 7/01, C 07 D 303/08,  
301/02, C 08 G 59/02

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 12.09.08.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 19.03.10 Bulletin 10/11.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOLVAY SA — BE.

⑦② Inventeur(s) : KRAFFT PHILIPPE et GILBEAU  
PATRICK.

⑦③ Titulaire(s) : SOLVAY SA.

⑦④ Mandataire(s) : SOLVAY SA.

⑤④ **PROCEDE POUR LA PURIFICATION DE CHLORURE D'HYDROGENE.**

⑤⑦ Procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène,  
comprenant au moins une étape de mise en contact dudit  
chlorure d'hydrogène avec un agent de lavage contenant au  
moins une chlorhydrine.

**FR 2 935 968 - A1**



- 1 -

Procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène

La présente invention concerne un procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène (HCl). Elle concerne plus particulièrement un procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène à l'état gazeux qui contient des composés organiques aromatiques, en particulier des composés aromatiques chlorés. Elle  
5 concerne aussi un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par hydrochloration d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, utilisant le chlorure d'hydrogène obtenu par le procédé de purification selon l'invention. Elle concerne également un procédé de fabrication d'un époxyde par déshydrochloration de la chlorhydrine obtenue, ainsi que des procédés de fabrication de produits dérivés  
10 de l'époxyde.

Un nombre important de procédés chimiques industriels génèrent du chlorure d'hydrogène, notamment à l'état gazeux, comme sous-produit. On peut citer, parmi les plus couramment exploités, la fabrication du chlorure de vinyle, la fabrication de chlorométhane et de solvants chlorés dont la molécule contient  
15 au moins deux atomes de carbone, la synthèse d'isocyanates et la synthèse d'hydrocarbures fluorés.

Cette production de quantités importantes de chlorure d'hydrogène pose le problème de sa purification lorsqu'il doit être réutilisé comme matière première pour d'autres procédés.

20 Lorsque le chlorure d'hydrogène issu de procédés de fabrication de diisocyanates, toluène diisocyanate, 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, hexaméthylène-1,6-diisocyanate par exemple, ce chlorure d'hydrogène est contaminé par des composés organiques aromatiques, tels que le monochlorobenzène et les dichlorobenzènes.

25 Ainsi, on a trouvé que pour ce qui concerne la fabrication de l'épichlorhydrine, le procédé de synthèse par déshydrochloration alcaline de dichloropropanol obtenu par hydrochloration de glycérol, nécessite de mettre en œuvre, à l'étape d'hydrochloration, un chlorure d'hydrogène qui a été préalablement purifié si l'on veut éviter que des contaminants du chlorure  
30 d'hydrogène se retrouvent dans l'épichlorhydrine et les produits dérivés de celle-ci.

- 2 -

Les procédés de purification du chlorure d'hydrogène proposés dans l'art antérieur présentent des désavantages.

Les procédés par lavage au moyen de solvants, comme celui mentionné dans le brevet français 1417388, présentent l'inconvénient que le composé utilisé pour le lavage contamine à son tour le chlorure d'hydrogène et que le rejet de ce composé pose un problème lié au fait que le chlorure d'hydrogène est toujours au moins partiellement soluble dans la phase liquide dudit composé.

Un autre procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène utilisable comme réactif dans une étape d'oxychloration de l'éthylène, par lavage au moyen de 1,2-dichloroéthane est mentionné dans le document FR 2 881 732.

Les procédés qui font appel à la distillation fractionnée incluant une étape de condensation, à l'adsorption ou l'absorption par des liquides ou des solides adéquats et à des réactions catalytiques d'hydrogénation ou d'oxydation, tels que mentionnés dans le document EP-B-0774450, présentent des inconvénients liés, tantôt à la complexité de l'appareillage à mettre en oeuvre, tantôt à la nécessité de régénérer les adsorbants ou absorbants utilisés, chargés à leur tour des impuretés contenues dans le chlorure d'hydrogène à purifier, ou encore à la nécessité de régénérer les coûteux catalyseurs d'hydrogénation ou d'oxydation utilisés.

Des procédés qui consistent à convertir du chlorure d'hydrogène gazeux en acide chlorhydrique et à mettre cet acide chlorhydrique ensuite en contact avec une résine échangeuse d'anions, tels que décrits dans le document EP-A-0618170, constituent des solutions compliquées et onéreuses.

Des méthodes de purification qui résident dans une condensation en deux stades avec recyclage de la phase condensée la plus froide du second stade au premier, tels que décrits dans le document US-A-2004/016411, font appel à des dispositifs complexes comprenant un groupe frigorigène, coûteux et nécessitant une importante dépense d'énergie. De plus, l'efficacité de ce type d'épuration est limitée par la tension de vapeur des composés à éliminer, à la température atteinte à la condensation.

La présente invention vise à fournir un procédé de purification du chlorure d'hydrogène ne présentant pas ces inconvénients.

La présente invention concerne dès lors un procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène, comprenant au moins une étape de mise en contact dudit chlorure d'hydrogène avec un agent de lavage contenant au moins une chlorhydrine.

- 3 -

Le chlorure d'hydrogène peut se présenter sous la forme d'un liquide, d'un gaz, d'une solution aqueuse ou d'une combinaison d'au moins deux de ces formes. Le chlorure d'hydrogène se présente souvent sous à l'état gazeux.

Le chlorure d'hydrogène peut contenir divers types d'impuretés. Ces  
5 impuretés peuvent être des composés organiques, des composés inorganiques, ou des mélanges d'entre eux. Le chlorure d'hydrogène contient souvent des composés organiques, et fréquemment des composés organiques aromatiques.

La teneur en impuretés du chlorure d'hydrogène est généralement  
supérieure ou égale à 100 ppm en poids, usuellement supérieure ou égale  
10 à 1000 ppm en poids et souvent supérieure ou égale à 10 000 ppm en poids. Cette teneur est usuellement inférieure ou égale à 10 % en poids, fréquemment inférieure ou égale à 5 % en poids et dans beaucoup de cas inférieure ou égale à 2 % en poids.

Le procédé selon l'invention s'applique de préférence à la purification de  
15 chlorure d'hydrogène résultant de synthèses impliquant la présence de composés organiques aromatiques. Compte tenu de cette origine, ce chlorure d'hydrogène contient, à titre d'impuretés, un ou plusieurs composés organiques aromatiques dont le point normal d'ébullition est généralement supérieur à 100°C, composés qui sont au moins partiellement solubles dans l'agent de lavage ou miscibles  
20 avec ce dernier. De préférence, le chlorure d'hydrogène à purifier est le sous-produit de la fabrication d'isocyanates organiques. De manière plus préférée, le chlorure d'hydrogène à purifier est le sous-produit de la fabrication d'isocyanates organiques par réaction de phosgène avec une amine organique, le plus souvent une amine aromatique et de préférence une diamine aromatique. Dans ce cas  
25 particulier, les impuretés sont le plus fréquemment des composés chloroaromatiques, typiquement le monochlorobenzène et le dichlorobenzène, utilisés comme solvants dans cette fabrication. Le dichlorobenzène peut être choisi parmi le 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, et les mélanges d'au moins deux de ces isomères.

La teneur en impuretés chloroaromatiques du chlorure d'hydrogène est  
généralement supérieure ou égale à 100 ppm en poids, usuellement supérieure ou  
égale à 1000 ppm en poids et souvent supérieure ou égale à 10 000 ppm en  
poids. Cette teneur est usuellement inférieure ou égale à 10 % en poids,  
fréquemment inférieure ou égale à 5 % en poids et dans beaucoup de cas  
35 inférieure ou égale à 2 % en poids.

Dans la présente description, on entend désigner par le terme « agent de lavage contenant au moins une chlorhydrine » ou plus simplement « agent de lavage » une composition dans laquelle au moins une partie de la chlorhydrine est présente à l'état liquide.

- 5 L'agent de lavage utilisable selon la présente invention contient souvent au moins une chlorhydrine essentiellement à l'état liquide.

L'expression « chlorhydrine » est ici utilisée pour décrire un composé contenant au moins un groupement hydroxyle et au moins un atome de chlore attaché à des différents atomes de carbone saturés. Les chlorhydrines peuvent  
10 être choisies parmi le chloroéthanol, le chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Les chlorhydrines sont généralement choisies parmi le monochloropropanediol, le dichloropropanol, et leurs mélanges. Le monochloropropanediol est souvent utilisé. Le dichloropropanol convient bien. Des chlorhydrines plus  
15 particulièrement rencontrées sont choisies parmi le 2-chloroéthanol, le 1-chloropropane-2-ol, le 2-chloropropane-1-ol, le 1-chloropropane-3-ol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol, le 1,3-dichloropropane-2-ol, le 2,3-dichloropropane-1-ol, les chlorhydrines de polyglycérol tels que le diglycérol de structure linéaire ou cyclique, et les  
20 mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Des chlorhydrines souvent rencontrées sont la monochlorhydrine de diglycérol, la dichlorhydrine de diglycérol, la trichlorhydrine de diglycérol, le 1-chloropropane-2,3-diol, le 2-chloropropane-1,3-diol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-elles. Des chlorhydrines fréquemment rencontrées sont le 1,3-dichloropropane-2-ol,  
25 le 2,3-dichloropropane-1-ol, et leurs mélanges.

La présence, dans ledit agent de lavage, d'autres composés capables de solubiliser la (ou les) impureté(s) présente(s) dans le chlorure d'hydrogène à purifier ou de former un mélange liquide avec elle(s) n'est nullement exclue du cadre de l'invention.

- 30 La teneur en chlorhydrine dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 100 g de chlorhydrine par kg d'agent de lavage, usuellement supérieure ou égale à 200 g/kg, habituellement supérieure ou égale à 300 g/kg, dans beaucoup de cas supérieure ou égale à 400 g/kg et souvent supérieure ou égale à 500 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale  
35 à 950 g/kg, souvent inférieure à 900 g/kg, fréquemment inférieure à 800 g/kg et dans beaucoup de cas, inférieure ou égale à 700 g/kg.

La teneur en chlorhydrine dans l'agent de lavage peut aussi être supérieure ou égale à 950 g/kg, parfois supérieure ou égale à 990 g/kg et dans certains cas supérieure ou égale à 999 g/kg. Un agent de lavage constitué essentiellement d'au moins une chlorhydrine convient bien. Un agent de lavage constitué  
5 essentiellement de dichloropropanol convient particulièrement bien.

De manière tout particulière, l'agent de lavage est substantiellement constitué de la chlorhydrine à l'état liquide, plus précisément dans le cas où le chlorure d'hydrogène à purifier est destiné à être utilisé dans un procédé d'hydrochloration d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, destiné à  
10 produire une chlorhydrine. Dans ce cas, un avantage essentiel du procédé de l'invention réside dans le fait que la présence de cette chlorhydrine n'est aucunement gênante, puisqu'il s'agit d'un composé formé au cours de cette hydrochloration.

L'agent de lavage selon l'invention peut en outre contenir au moins un  
15 composé choisi parmi l'eau, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters d'acide carboxylique, les éthers, les hydrocarbures halogénés, les époxydes, les métaux, à l'état métallique ou à l'état de sels, et les mélanges d'au moins deux d'entre eux. Les chlorhydrines ne sont pas considérées comme des alcools ou des hydrocarbures halogénés ou des éthers ou  
20 des esters. Ce cas se rencontre souvent lorsque l'agent de lavage est issu de la purge d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par hydrochloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.

La teneur en eau dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 0,01 g/kg, usuellement supérieure ou égale à 0,1 g/kg, communément  
25 supérieure ou égale à 1 g/kg, souvent supérieure ou égale à 5 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 10 g/kg, et particulièrement supérieure ou égale à 20 g/kg. Cette teneur en eau est généralement inférieure ou égale à 300 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 200 g/kg, communément inférieure ou égale à 150 g/kg, souvent inférieure ou égale à 100 g/kg, fréquemment inférieure ou égale  
30 à 70 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 50 g/kg.

Les alcools peuvent être choisis parmi les monoalcools, les diols, les polyols autres que les diols, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

Les monoalcools peuvent être sélectionnés parmi le 2-propanol, l'alcool allylique, les chloroéthanol, souvent le 2-chloroéthanol, les chloropropanols, souvent le 3-chloro-1-propanol, les chloropropénols, souvent  
35 le 2-chloropropénol, le phénol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.



La teneur en monoalcool dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg, usuellement supérieure ou égale à 0,005 g/kg, communément supérieure ou égale à 0,01 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,02 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,04 g/kg, et particulièrement supérieure ou égale à 0,05 g/kg. Cette teneur en monoalcool est généralement inférieure ou égale à 20 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 10 g/kg, communément inférieure ou égale à 5 g/kg, souvent inférieure ou égale à 2 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 1 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 0,1 g/kg.

Les diols peuvent être sélectionnés parmi le 1,3-propanediol, le 1,2-propanediol, le butanediol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

La teneur en diol dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg, usuellement supérieure ou égale à 0,005 g/kg et fréquemment supérieure ou égale à 0,01 g/kg. Cette teneur en diol est généralement inférieure ou égale à 40 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 20 g/kg, communément inférieure ou égale à 10 g/kg, souvent inférieure ou égale à 5 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 1 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 0,5 g/kg.

Un exemple de polyol autre qu'un diol est le glycérol.

La teneur en polyol autre qu'un diol dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg, usuellement supérieure ou égale à 0,01 g/kg, communément supérieure ou égale à 0,1 g/kg, souvent supérieure ou égale à 1 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 2 g/kg, et particulièrement supérieure ou égale à 5 g/kg. Cette teneur en polyol autre qu'un diol est généralement inférieure ou égale à 100 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 80 g/kg, communément inférieure ou égale à 60 g/kg, souvent inférieure ou égale à 50 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 20 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 10 g/kg.

Les aldéhydes peuvent être sélectionnés parmi l'acétaldéhyde, l'acroléine, et leurs mélanges.

La teneur en aldéhyde dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg, usuellement supérieure ou égale à 0,005 g/kg, communément supérieure ou égale à 0,01 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,015 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,02 g/kg, et particulièrement supérieure ou égale à 0,05 g/kg. Cette teneur en aldéhyde est généralement inférieure ou égale à 10 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 5 g/kg, communément inférieure ou égale à 2 g/kg, souvent inférieure ou égale à 1 g/kg,

fréquemment inférieure ou égale à 0,5 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 0,1 g/kg.

- 5 Les cétones peuvent être sélectionnées parmi l'acétone, les butanones, souvent la 2-butanone, l'hydroxy acétone, la chloroacétone, les pentanediones, souvent la 2,3-pentanedione, la cyclopentanone, les méthylcyclopenténones, souvent la 2-méthyl-cyclopentène-2-one-1, les mélanges d'au moins deux d'entre-elles.

- 10 La teneur en cétone dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg, usuellement supérieure ou égale à 0,005 g/kg, communément supérieure ou égale à 0,01 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,05 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,1 g/kg, et particulièrement supérieure ou égale à 0,5 g/kg. Cette teneur en cétone est généralement inférieure ou égale à 10 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 8 g/kg, communément inférieure ou égale à 6 g/kg, souvent inférieure ou égale à 4 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 2 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 1 g/kg.

- 15 Les acides carboxyliques peuvent être choisis parmi les acides monocarboxyliques, les acides polycarboxyliques, souvent les acides dicarboxyliques, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. L'acide acétique est un exemple d'acide monocarboxylique. L'acide adipique est un exemple d'un acide dicarboxylique.

- 20 La teneur en acide carboxylique dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg, usuellement supérieure ou égale à 0,01 g/kg, communément supérieure ou égale à 0,1 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,5 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 1 g/kg, et particulièrement supérieure ou égale à 5 g/kg. Cette teneur en acide carboxylique est généralement inférieure ou égale à 100 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 80 g/kg, communément inférieure ou égale à 60 g/kg, souvent inférieure ou égale à 40 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 20 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 10 g/kg.

- 30 Les esters d'acides carboxyliques peuvent être choisis parmi les esters des acides précités avec les chlorhydrines et les alcools. En particulier, ces esters peuvent être sélectionnés parmi les adipates de glycérol, de diglycérol, de monochloropropanediol, de dichloropropanol, et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

- 35 La teneur en ester d'acide carboxylique dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 0,01 g/kg, usuellement supérieure ou égale

à 0,1 g/kg, communément supérieure ou égale à 1 g/kg, souvent supérieure ou égale à 5 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 10 g/kg, et particulièrement supérieure ou égale à 15 g/kg. Cette teneur en ester d'acide carboxylique est

5 à 300 g/kg, communément inférieure ou égale à 150 g/kg, souvent inférieure ou égale à 100 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 50 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 20 g/kg.

Les hydrocarbures halogénés peuvent être sélectionnés parmi les monochloropropanes, souvent le 2-chloropropane, les monochloropropènes,

10 souvent le chlorure d'allyle, les dichloropropanes, souvent le 1,3-dichloropropane, les dichloropropènes, souvent le 1,3-dichloropropène cis, fréquemment le 1,3-dichloropropène trans, les trichloropropanes, souvent le 1,2,3-trichloropropane, les chlorobromopropanes, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

15 La teneur en hydrocarbures halogénés dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg, usuellement supérieure ou égale à 0,005 g/kg, communément supérieure ou égale à 0,01 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,05 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,1 g/kg, et particulièrement supérieure ou égale à 0,5 g/kg. Cette teneur en hydrocarbures

20 halogénés est généralement inférieure ou égale à 20 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 10 g/kg, communément inférieure ou égale à 5 g/kg, souvent inférieure ou égale à 3 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 2 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 1 g/kg.

L'épichlorhydrine est un exemple d'époxyde.

25 La teneur en époxyde dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg, usuellement supérieure ou égale à 0,005 g/kg, communément supérieure ou égale à 0,01 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,05 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,1 g/kg, et particulièrement supérieure ou égale à 0,1 g/kg. Cette teneur en époxyde est généralement

30 inférieure ou égale à 10 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 8 g/kg, communément inférieure ou égale à 6 g/kg, souvent inférieure ou égale à 4 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 2 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 1 g/kg.

Les éthers peuvent être choisis parmi les polyglycerols, souvent les diglycérols, fréquemment les diglycérols de structure linéaire ou de structure cyclique, et leurs mélanges.

35

La teneur en éthers dans l'agent de lavage est généralement supérieure ou égale à 0,005 g/kg, usuellement supérieure ou égale à 0,01 g/kg, communément supérieure ou égale à 0,05 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,1 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,5 g/kg, et particulièrement supérieure ou égale à 1 g/kg. Cette teneur en éther est généralement inférieure ou égale à 50 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 40 g/kg, communément inférieure ou égale à 30 g/kg, souvent inférieure ou égale à 20 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 10 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 5 g/kg.

Les métaux à l'état métallique ou à l'état de sels, peuvent être choisis parmi le fer, le nickel, le chrome, le calcium, le sodium, et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

La teneur en métaux à l'état métallique ou à l'état de sels, exprimée en métal élémentaire, dans l'agent de lavage, est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg, usuellement supérieure ou égale à 0,005 g/kg, communément supérieure ou égale à 0,01 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,05 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,1 g/kg, et particulièrement supérieure ou égale à 0,5 g/kg. Cette teneur en métaux est généralement inférieure ou égale à 20 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 15 g/kg, communément inférieure ou égale à 10 g/kg, souvent inférieure ou égale à 5 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 2 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 1 g/kg.

Les métaux peuvent être présents à l'état de sels métalliques. Ces sels peuvent être des sels organiques ou inorganiques. Par sels inorganiques, on entend désigner des sels dont les ions constitutifs ne contiennent pas de liaison carbone-carbone ni de liaison carbone hydrogène. Par sels organiques, on entend désigner des sels dont au moins un des ions constitutifs renferme au moins une liaison carbone-carbone ou une liaison carbone-hydrogène. Les sels métalliques peuvent être choisis parmi les chlorures, les sulfates, les hydrogénosulfates, les hydroxydes, les carbonates, les hydrogénocarbonates, les phosphates, les hydrogénophosphates, les nitrates, les borates de métaux, et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

Les différentes impuretés peuvent avantageusement être présentes dans le chlorure d'hydrogène à l'état de gouttelettes, de particules solides ou de fractions gazeuses.

Le procédé selon l'invention est avantageusement effectué à toute pression compatible avec le maintien d'au moins une partie du chlorure d'hydrogène à purifier à l'état gazeux, souvent compatible avec le maintien du chlorure

d'hydrogène à purifier entièrement à l'état gazeux. Cette pression est généralement supérieure ou égale à 1 bar et souvent supérieure ou égale à 5 bar. Cette pression est usuellement inférieure ou égale à 20 bar et fréquemment inférieure ou égale à 15 bar. Une pression aux environs de 10 bar convient bien.

- 5           La température à laquelle le procédé est effectué peut être choisie aisément par l'homme du métier de manière à favoriser la dissolution et/ou l'absorption des impuretés dans l'agent de lavage et en tenant compte des valeurs de la tension de vapeur des composés organiques aromatiques présents à titre d'impuretés dans le chlorure d'hydrogène à purifier. Cette température est
- 10 généralement supérieure ou égale à 10°C, souvent supérieure ou égale à 20°C, fréquemment supérieure ou égale à 50°C et dans beaucoup de cas supérieure à 75°C. Cette température est habituellement inférieure ou égale à 120°C, souvent inférieure ou égale à 100°C et parfois inférieure à 90°C. Des valeurs voisines de la température ambiante (environ 25°C) conviennent bien, par
- 15 exemple dans le cas où l'agent de lavage est essentiellement constitué de la chlorhydrine, comme le dichloropropanol. Des valeurs voisines de 80°C conviennent bien, par exemple lorsque l'agent de lavage est issu de la purge d'un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par hydrochloration d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé.
- 20           Le rapport entre les débits respectifs d'agent de lavage et de chlorure d'hydrogène à purifier n'est pas critique et peut varier dans une large mesure. Il n'est limité en pratique que par le coût de la régénération éventuelle de l'agent de lavage. Le débit d'agent de lavage exprimé en pourcentage en poids par rapport au débit de chlorure d'hydrogène à purifier est généralement supérieur ou égal
- 25 à 0,5, souvent supérieur ou égal à 1 et fréquemment supérieur ou égal à 2. Ce débit est usuellement inférieur ou égal à 50, fréquemment inférieur ou égal à 20 et souvent inférieur ou égal à 10.

- L'étape de mise en contact du procédé selon l'invention peut être réalisée en mode continu, en mode semi continu ou en mode discontinu. Par mode
- 30 continu, on entend désigner une mode de fonctionnement, qui est continu pour la phase gazeuse et continu pour la phase liquide. Par mode semi-continu, on entend désigner une mode de fonctionnement, qui est continu pour la phase gazeuse et discontinu pour la phase liquide. Par mode discontinu, on entend désigner une mode de fonctionnement, qui est discontinu pour la phase gazeuse
- 35 et discontinu pour la phase liquide. On préfère opérer en mode semi-continu ou continu. Le mode continu est préféré.

Lorsque le procédé est réalisé en mode discontinu, la durée de l'étape de mise en contact entre l'agent de lavage et le chlorure d'hydrogène à purifier est généralement supérieure ou égale à 0,01 min, souvent supérieure ou égale à 0,02 min et fréquemment supérieure ou égale à 0,05 min. Cette durée est  
5 usuellement inférieure ou égale à 60 min, communément inférieure ou égale à 40 min, et fréquemment inférieure ou égale à 20 min.

Lorsque le procédé est réalisé en mode continu, le temps de séjour de la phase gazeuse lors de l'étape de mise en contact entre l'agent de lavage et du chlorure d'hydrogène à purifier est généralement supérieur ou égal à 1 s, souvent  
10 supérieur ou égal à 2 s et fréquemment supérieur ou égal à 3 s. Ce temps de séjour est usuellement inférieur ou égal à 120 s, communément inférieur ou égal à 90 s, et fréquemment inférieur ou égal à 60 s.

Lorsque le procédé est réalisé en mode continu, le temps de séjour de la phase liquide lors de l'étape de mise en contact entre l'agent de lavage et du chlorure d'hydrogène à purifier est généralement supérieur ou égal à 10 s,  
15 souvent supérieur ou égal à 15 s et fréquemment supérieur ou égal à 20 s. Ce temps de séjour est usuellement inférieur ou égal à 60 min, communément inférieur ou égal à 50 min, et fréquemment inférieur ou égal à 45 min.

Lorsque le procédé est réalisé en mode semi-continu, le temps de séjour de la phase gazeuse lors de l'étape de mise en contact entre l'agent de lavage et du chlorure d'hydrogène à purifier est généralement supérieur ou égal à 1 s, souvent  
20 supérieur ou égal à 2 s et fréquemment supérieur ou égal à 3 s. Ce temps de séjour est usuellement inférieur ou égal à 120 s, communément inférieur ou égal à 90 s, et fréquemment inférieur ou égal à 60 s.

La proportion d'impuretés présentes dans le chlorure d'hydrogène à purifier avant l'étape de mise en contact avec l'agent de lavage et qui se retrouve dans l'agent de lavage à l'issue de cette étape est généralement supérieure ou  
25 égale à 80 %, usuellement supérieure ou égale à 90 %, fréquemment supérieure ou égale à 99 %, souvent supérieure ou égale à 99,99 % et dans beaucoup de cas supérieure ou égale à 99,999 %.  
30

Le procédé selon l'invention comprend au moins une étape de mise en contact du chlorure d'hydrogène avec l'agent de lavage. De préférence, et dans le cas où on opère en outre en continu, on procède toutefois en deux étapes; une des étapes comprend alors une circulation en navette (recyclage) de l'agent de lavage et l'autre étape comprend un apport d'agent de lavage frais. Dans ce cas,  
35 le débit d'agent de lavage frais exprimé en pourcentage en poids du débit de

chlorure d'hydrogène à purifier est généralement supérieur ou égal à 0,1, souvent supérieur ou égal à 1 et fréquemment supérieur ou égal à 3. Ce débit est communément inférieur ou égal à 20, souvent inférieur ou égal à 10, et dans beaucoup de cas inférieur ou égal à 7. Un tel débit aux environs de 5 pour cent en poids convient bien.

Le mélange liquide ou la solution (appelés ci-après fraction (f)) comprenant l'agent de lavage, chargé des impuretés extraites du chlorure d'hydrogène à purifier, et aussi la partie de ce chlorure d'hydrogène qui s'est dissous dans ou mélangé avec ledit agent de lavage, peut être ensuite traité, au moins en partie, par tout moyen connu, notamment pour en séparer le chlorure d'hydrogène, et/ou les impuretés extraites, par exemple par lavage, par neutralisation, par décantation, par filtration de type « dead end filtration », de type « cross filtration » ou au moyen de membranes, telles que des membranes céramiques par exemple, par distillation, par absorption, par stripping, etc. Le traitement peut être effectué par une ou par une combinaison d'au moins deux de ces moyens. La réalisation particulière d'un de ces moyens peut être effectuée dans un ou plusieurs appareils ; en particulier lorsqu'il s'agit d'un traitement de stripping, de décantation ou de filtration. Dans le cas d'un traitement de stripping, le traitement peut être réalisé dans une ou plusieurs colonnes de stripping, souvent dans plusieurs colonnes et de fréquemment dans deux colonnes.

On préfère séparer le chlorure d'hydrogène de l'agent de lavage chargé en impuretés en soumettant la totalité ou au moins une partie de la fraction (f) à une opération de stripping. De préférence, seule une partie de la fraction (f) est soumise à une opération de stripping. A cet effet, on divise avantageusement la fraction (f) en une fraction liquide (f1) et en une fraction liquide (f2). Cette division peut être effectuée au moyen de tout dispositif connu pour la séparation en deux d'un courant liquide et pour la régulation des débits qui en découlent, tel qu'un té muni de vannes de régulation de débit par exemple. Dans le cas où le procédé de purification selon l'invention est réalisé en continu, la fraction (f1), est alors avantageusement recyclée à l'étape de mise en contact du chlorure d'hydrogène avec l'agent de lavage. La fraction (f2) (aussi appelée "courant de purge") est, quant à elle, avantageusement soumise à l'opération de stripping mentionnée plus haut, opération au cours de laquelle s'effectue la séparation, d'une part, du chlorure d'hydrogène contenu dans cette fraction (f2) - qui peut être recyclé à l'étape de mise en contact avec l'agent de lavage - et, d'autre part,

du solde du courant de purge comprenant essentiellement le résidu de l'agent de lavage chargé en impuretés et dénommé ci-après courant de purge résiduel.

Dans un premier mode de réalisation où l'agent de lavage est substantiellement constitué de chlorhydrine à l'état liquide, ce courant de purge résiduel peut être avantageusement valorisé en le conduisant vers une unité dans laquelle on procède à une séparation par distillation de la chlorhydrine, des contaminants de points d'ébullition inférieurs à celui de la chlorhydrine et des contaminants de points d'ébullition supérieurs à celui de la chlorhydrine. La chlorhydrine obtenue peut être utilisée à n'importe quelles fins, de préférence elle est soumise à une réaction de déshydrochloration pour fabriquer un époxyde.

Dans un deuxième mode de réalisation, où l'agent de lavage est substantiellement constitué d'un flux de purge d'un procédé d'hydrochloration d'un hydrocarbure polyhydroxylé, à l'état liquide, ce courant de purge résiduel peut être avantageusement valorisé en le conduisant vers une unité dans laquelle on procède à une oxydation à haute température. Le contenu hydrocarboné du courant de purge est valorisé sous forme d'énergie et le contenu chlorocarboné du courant de purge est converti en chlorure d'hydrogène. Ce chlorure d'hydrogène peut être valorisé sous forme de solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou retourné à l'étape de mise en contact avec l'agent de lavage.

Dans un troisième mode de réalisation, où l'agent de lavage est substantiellement constitué d'un flux de purge d'un procédé d'hydrochloration d'un hydrocarbure polyhydroxylé, à l'état liquide, le courant de purge (f2) peut être avantageusement valorisé en le conduisant vers une unité dans laquelle on procède à une oxydation à haute température. Le contenu hydrocarboné du courant de purge est valorisé sous forme d'énergie et le contenu chlorocarboné du courant de purge est converti en chlorure d'hydrogène. Ce chlorure d'hydrogène peut être valorisé sous forme de solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou retourné à l'étape de mise en contact avec l'agent de lavage. Dans ce cas, le courant de purge (f2) n'est pas préalablement soumis à l'opération de stripping.

Les proportions respectives entre le débit massique de la fraction (f2) et le débit massique d'apport d'agent de lavage frais est généralement supérieur ou égal à 50 %, souvent supérieur ou égal à 60 % et fréquemment supérieur ou égal à 70 %. Ce rapport est généralement inférieur ou égal à 500 %, souvent inférieur ou égal à 200 %, fréquemment inférieur ou égal à 160 % et dans beaucoup de cas inférieur ou égal à 140 %.



Le procédé de purification selon l'invention est très efficace.

La proportion d'impuretés organiques aromatiques présentes dans le chlorure d'hydrogène à purifier avant l'étape de mise en contact avec l'agent de lavage et qui se retrouve dans l'agent de lavage à l'issue de cette étape est  
5 généralement supérieure ou égale à 80 %, usuellement supérieure ou égale à 90 %, fréquemment supérieure ou égale à 99 %, souvent supérieure ou égale à 99,99 % et dans beaucoup de cas supérieure ou égale à 99,999 %.

Ce procédé permet de ramener le niveau d'impuretés organiques aromatiques dans le chlorure d'hydrogène épuré, généralement à moins  
10 de 100 ppm en poids, usuellement à moins de 50 ppm, communément à moins de 25 ppm, souvent à moins de 10 ppm, fréquemment à moins de 5 ppm et spécifiquement à moins de 1 ppm et particulièrement à moins de 0,5 ppm. Ce niveau est généralement supérieur ou égal à 1 ppb. Dans le cas des composés chloroaromatiques mentionnés plus haut, on peut atteindre, grâce au procédé  
15 selon l'invention, une teneur résiduelle dans le chlorure d'hydrogène épuré n'excédant pas 10 ppm.

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de permettre d'éviter la contamination par des impuretés présentes dans le chlorure d'hydrogène, de produits issus de fabrication utilisant du chlorure d'hydrogène.

20 L'étape de mise en contact du chlorure d'hydrogène avec l'agent de lavage peut être réalisée dans n'importe quel type d'appareillage, en particulier les appareillages destinés à la mise en contact de gaz et de liquides. Des appareillages de ce type sont décrits dans « Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition, Mc Graw Hill Inc., 1984, Section 18. »

25 Ces appareillages peuvent être réalisés en ou recouvert de n'importe quel type de matériaux, comme par exemple, l'acier ordinaire, le graphite non imprégné, et des matériaux polymériques comme le polyester.

Ces appareillages sont généralement réalisés en ou recouverts de matériaux résistant à la corrosion, dans les conditions de l'étape de purification du chlorure  
30 d'hydrogène. Ces matériaux peuvent être choisis parmi l'acier émaillé, les alliages de métaux, les métaux, les polymères, le graphite imprégné, le graphite non imprégné, les matériaux réfractaires, les céramiques, les métallo-céramiques, les résines phénoliques et les résines époxy.

Les alliages de métaux sont souvent des alliages Ni-Mo, tels que  
35 l'Hastelloy B2 par exemple.

- 15 -

Les métaux peuvent être sélectionnés parmi le tantale, l'or, l'argent, le molybdène et le nickel, de préférence parmi le tantale et le molybdène, de manière tout particulièrement préférée le métal est le tantale.

Les polymères, sont souvent choisis parmi les polyoléfines, les polymères fluorés et les polymères contenant du soufre.

Les polyoléfines sont de préférence choisies parmi le polypropylène, et le polyéthylène, de préférence le polypropylène.

Les polymères fluorés, peuvent être totalement ou partiellement fluorés. Un polymère partiellement fluoré est le fluorure de polyvinylidène. Les polymères perfluorés, sont souvent choisis parmi le polytétrafluoroéthylène, le poly(perfluoropropylvinyl éther) et les copolymères de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropylène,

Le graphite imprégné, peut être choisi parmi le graphite imprégné par des résines phénoliques ou par du polytétrafluoroéthylène.

Les matériaux préférés sont de préférence choisis parmi l'acier émaillé, le tantale, les polymères perfluorés, les résines phénoliques et le graphite imprégné.

Selon un aspect particulier, l'appareillage pour la purification de chlorure d'hydrogène, en particulier de chlorure d'hydrogène à l'état gazeux, comprend au moins une colonne de lavage parcourue à contre-courant, d'une part, par le chlorure d'hydrogène à purifier et, d'autre part, par l'agent de lavage défini plus haut, ladite colonne de lavage comprenant deux sections disposées l'une au-dessus de l'autre. Le chlorure d'hydrogène gazeux purifié s'échappe au sommet de la colonne. A la base de la colonne, on recueille une fraction (f) comprenant l'agent de lavage, les impuretés (telles que définies plus haut) extraites du chlorure d'hydrogène à purifier et la partie de ce chlorure d'hydrogène qui s'est dissous ou mélangé avec l'agent de lavage.

Dans la colonne de lavage comprenant deux sections, la première section est avantageusement alimentée par au moins une partie de la fraction (f) définie ci-dessus, prélevée à la base de cette section et recyclée en navette. Cette fraction (f) peut être avantageusement traitée, au cours de son recyclage, en tout ou en partie, par tous moyens connus à cet effet pour en séparer l'agent de lavage chargé des impuretés qu'il a extraites du chlorure d'hydrogène. Ces moyens peuvent être ceux mentionnés plus haut en rapport avec le traitement de la fraction (f). La fraction (f) est, de manière préférée, traitée, au moins en partie, dans au moins une colonne de stripping, pour en extraire les impuretés, avant de la recycler au sommet de la première section de la colonne de lavage.

Dans la colonne de lavage comprenant deux sections, la deuxième section, surmontant la première, est avantageusement alimentée en agent de lavage frais.

La colonne de lavage peut être équipée de tout type connu de matériau de garnissage favorisant les échanges entre le constituant à l'état gazeux à purifier (chlorure d'hydrogène) et l'agent de lavage liquide. Un garnissage inorganique peut être avantageusement utilisé en particulier, un garnissage en grès, en céramique, en graphite ou en carbure métallique, de préférence en grès ou céramique. Une description des matériaux les plus couramment utilisés figure par exemple dans les paragraphes 3.4., 3.5. et 3.6. des pages 8-20 et 8-21 du volume B 3 : Unit Operations II de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, éditeur VCH, 1988. Comme exemples de garnissage en grès ou en céramique, on peut citer des anneaux de Raschig, des selles de Berl, des selles Intalox, des supports de catalyseur céramique comme les supports de type Macro Trap et les supports de type Denstone. Dans la colonne de lavage comprenant deux sections, un garnissage constitué d'anneaux de Raschig ou de selles de Berl s'est avéré avantageux, avec une préférence toute particulière pour les selles de Berl, dans la première section, compte tenu du débit souvent assez important de liquide parcourant cette section. La seconde section, ne recevant que l'appoint d'agent de lavage, peut avantageusement être munie de plateaux à cloches assurant un très bon contact des phases liquide et gazeuse.

L'invention concerne aussi, un procédé d'hydrochloration d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, d'un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou d'un mélange d'entre-eux, en chlorhydrine, utilisant le chlorure d'hydrogène obtenu par le procédé de purification selon l'invention.

Plus spécifiquement, l'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une chlorhydrine par réaction entre un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, ou un mélange d'entre-eux, et un agent de chloration comprenant le chlorure d'hydrogène obtenu par le procédé de purification selon l'invention.

L'expression « hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé » se rapporte à un hydrocarbure qui contient au moins deux groupements hydroxyles attachés à deux atomes de carbone différents saturés. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut contenir, mais n'est pas limité à, de 2 à 60 atomes de carbone.

- Chacun des carbones d'un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé portant le groupement hydroxyle (OH) fonctionnel ne peut pas posséder plus d'un groupement OH, et doit être d'hybridation  $sp^3$ . L'atome de carbone portant le groupement OH peut être primaire, secondaire ou tertiaire. L'hydrocarbure
- 5 aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention doit contenir au moins deux atomes de carbone d'hybridation  $sp^3$  portant un groupement OH. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut n'importe quel hydrocarbure contenant un diol vicinal (1,2-diol) ou un triol vicinal (1,2,3-triol) y compris des ordres plus élevés de ces unités répétitives, vicinales ou contiguës. La définition
- 10 de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé inclut aussi par exemple un ou plus de groupements fonctionnels 1,3-, 1,4-, 1,5- et 1,6-diol. L'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peut aussi être un polymère tel que l'alcool polyvinylique. Les diols géminés, par exemple, sont exclus de cette classe d'hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés.
- 15 Les hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés peuvent contenir des entités aromatiques ou des hétéro atomes incluant par exemple les hétéro atomes de type halogène, soufre, phosphore, azote, oxygène, silicium et bore, et leurs mélanges.
- Des hydrocarbures aliphatiques poly hydroxylés utilisables dans la
- 20 présente invention comprennent par exemple, le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1-chloro-2,3-propanediol (chloropropanediol), le 2-chloro-1,3-propanediol (chloropropanediol), le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, les cyclohexanediols, le 1,2-butanediol, le 1,2-cyclohexanediméthanol, le 1,2,3-propanetriol (aussi
- 25 connu comme « glycérol » ou « glycérine »), et leurs mélanges. De façon préférée, l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le 1,3-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. De façon plus préférée, l'hydrocarbure aliphatique
- 30 poly hydroxylé utilisé dans la présente invention inclut par exemple le 1,2-éthanediol, le 1,2-propanediol, le chloropropanediol et 1,2,3-propanetriol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. Le 1,2,3-propanetriol ou glycérol est le plus préféré.
- Les esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé peuvent être
- 35 présents dans l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé et/ou être produits dans le procédé de fabrication de la chlorhydrine et/ou être fabriqués préalablement au

procédé de fabrication de la chlorhydrine. Des exemples d'esters de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé comprennent le monoacétate de l'éthylène glycol, les monoacétates de propanediol, les monoacétates de glycérol, les monostéarates de glycérol, les diacétates de glycérol et leurs mélanges.

5 L'expression chlorhydrine est définie plus haut. Une chlorhydrine qui contient au moins deux groupements hydroxyles est aussi un hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé. Donc, dans le procédé d'hydrochloration selon l'invention, le matériau de départ et le produit de la réaction peuvent chacun être des chlorhydrines. Dans ce cas, la chlorhydrine « produit » est plus chlorée que  
10 la chlorhydrine de départ, c'est-à-dire qu'elle a plus d'atomes de chlore et moins de groupements hydroxyles que la chlorhydrine de départ.

Dans un mode de réalisation qui convient bien, la chlorhydrine est le dichloropropanol et le chlorure d'hydrogène est purifié par mise en contact avec un agent de lavage contenant du dichloropropanol, souvent par mise en contact  
15 avec un agent de lavage essentiellement constitué de dichloropropanol et le chlorure d'hydrogène purifié est destiné à être utilisé dans un procédé de fabrication de dichloropropanol dans lequel on fait réagir du glycérol avec un agent de chloration contenant ce chlorure d'hydrogène purifié.

Dans un autre mode de réalisation qui convient bien également, le chlorure  
20 d'hydrogène est purifié par mise en contact avec un agent de lavage contenant un flux de purge dudit procédé de fabrication du dichloropropanol, souvent par mise en contact avec un agent de lavage essentiellement constitué de ce flux de purge.

Ce flux de purge comprend typiquement par kg, de 150 à 650 g de monochloropropanediol, de 1 à 70 g de glycérol, de 50 à 350 g de  
25 dichloropropanol, au plus 100 g d'eau, de 25 à 130 g de dichlorhydrine de diglycérol, de 5 à 25 g de monochlorhydrine de diglycérol, et de 20 à 200 g d'esters de monochloropropanediol.

La réaction entre l'hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé et l'agent de chloration contenant le chlorure d'hydrogène purifié peut être effectuée dans des  
30 conditions de température, de pression, de durée, de temps de séjour telles que décrites dans les demandes WO 2005/054167 de SOLVAY SA, de la page 8, ligne 25, à la page 10, ligne 10.

L'invention se rapporte aussi à un procédé de fabrication d'un époxyde, comprenant le procédé de fabrication de la chlorhydrine, dans lequel, la  
35 chlorhydrine obtenue par réaction entre l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé, l'ester de l'hydrocarbure aliphatique poly hydroxylé ou le mélange

d'entre eux et l'agent de chloration contenant le chlorure d'hydrogène épuré, est soumise à une réaction de déshydrochloration, souvent en présence d'un agent basique.

La chlorhydrine peut être sélectionnée parmi le chloroéthanol, le  
 5 chloropropanol, le chloropropanediol, le dichloropropanol, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. La chlorhydrine est souvent le dichloropropanol.

L'époxyde peut être choisi parmi l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, le glycidol, l'épichlorhydrine, ou les mélanges d'au moins deux d'entre-eux. L'époxyde est souvent l'épichlorhydrine.

10 L'agent basique peut être choisi parmi les oxydes, les hydroxydes, les carbonates, les hydrogénocarbonates, les phosphates, les hydrogénophosphates et les borates alcalins ou alcalino-terreux, et leurs mélanges. Les oxydes et les hydroxydes alcalins et alcalino-terreux sont préférés.

Dans un mode de réalisation particulier, la chlorhydrine est le  
 15 dichloropropanol, l'agent basique est un hydroxyde alcalin et/ou alcalino-terreux et l'époxyde est l'épichlorhydrine.

La réaction de déshydrochloration peut être menée dans des conditions telles que décrites dans les demandes PCT/EP2008/051830 et PCT/EP2008/057247 de SOLVAY SA.

20 L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication de résines époxy ou d'éthers de glycidyle ou d'esters de glycidyle ou de produits utilisables comme coagulants ou de résines résistant à l'eau ou d'agents de cationisation ou d'agents retardateurs de flamme ou d'ingrédients pour détergents ou d'élastomères de l'épichlorhydrine, comprenant le procédé de fabrication de  
 25 l'époxyde dans lequel l'époxyde est l'épichlorhydrine, et dans lequel on soumet l'épichlorhydrine, à une réaction avec au moins un composé sélectionné parmi les monoalcools, les acides mono carboxyliques, les polyols, les polyamines, les amino alcools, les polyimides, les polyamides, les acides polycarboxyliques, de l'ammoniac, les amines, les polyaminoamides, les polyimines, les sels d'amine,  
 30 l'acide phosphorique, les sels d'acide phosphorique, les oxychlorures de phosphore, les esters de l'acide phosphorique, les acides phosphoniques, les esters d'acides phosphoniques, les sels d'acides phosphoniques, les acides phosphiniques, les esters d'acides phosphiniques, les sels d'acides phosphiniques, les phosphines oxyde, les phosphines, les alcools éthoxylés, les  
 35 oxydes d'alkylène ou de phénylène, et les mélanges d'au moins deux

d'entre-eux, ou dans lequel on soumet de l'épichlorhydrine selon l'invention à une réaction d'homopolymérisation.

Ces différentes réactions peuvent être menée dans des conditions telles que décrites dans les demandes PCT/EP2008/057247 et PCT/EP2008/057246 de  
5 SOLVAY SA.

Le procédé de purification et l'appareillage selon l'invention vont maintenant être illustrés en faisant référence à la Figure 1. Cette figure représente schématiquement une forme d'exécution pratique des aspects de l'invention. Le chlorure d'hydrogène gazeux provient d'une unité de fabrication  
10 d'isocyanates et est souillé par des impuretés essentiellement constituées de monochlorobenzène à raison de 250 ppm.

Selon une première forme d'exécution, l'agent de lavage est constitué essentiellement de dichloropropanol provenant d'une installation de fabrication de dichloropropanol par hydrochloration de glycérol au moyen de chlorure  
15 d'hydrogène. Le chlorure d'hydrogène purifié est emmené vers une unité d'hydrochloration de glycérol.

Un premier flux gazeux contenant le chlorure d'hydrogène à purifier est introduit par la conduite (4) dans la section (2) de la colonne de lavage (1). Un premier flux liquide essentiellement constitué de dichloropropanol frais  
20 (nécessaire à l'appoint, compte tenu de l'entraînement par tension de vapeur du dichloropropanol vers l'unité d'hydrochloration du glycérol via le chlorure d'hydrogène épuré et de l'élimination de dichloropropanol via le système de purge (voir ci-dessous)) est introduit par la conduite (5) dans la section (3) de la colonne de lavage (1). La section (2) de la colonne de lavage (1) est  
25 préférentiellement garnie de selles de Berl. La section (3) de la colonne de lavage (1) est préférentiellement munie de plateaux à cloches. Un deuxième flux liquide comprenant le dichloropropanol dans lequel sont dissoutes les impuretés extraites du chlorure d'hydrogène à purifier et une partie de ce chlorure d'hydrogène est prélevé au bas de la colonne (1) via la conduite (6) et recyclé en  
30 navette au sommet de la section (2) via la pompe (7) et la conduite (8). Une partie de ce deuxième flux liquide qui constitue un troisième flux liquide est soutirée via la ligne (9) et alimente une colonne de stripping (10). Un deuxième flux gazeux comprenant l'essentiel du chlorure d'hydrogène dissous dans le troisième flux liquide est soutiré de la colonne de stripping (10) et renvoyé dans  
35 la section (2) de la colonne de lavage (1) via la conduite (12). Un quatrième flux liquide comprenant le dichloropropanol enrichi en impuretés du chlorure

d'hydrogène est soutiré de la colonne (10) et envoyé dans une colonne de distillation (16) via la conduite (11). Un cinquième flux liquide enrichi en impuretés du chlorure d'hydrogène dont le point d'ébullition est inférieur à celui du dichloropropanol est soutiré de la colonne (16) via la conduite (14). Ce

5 cinquième flux peut être envoyé dans une unité de stockage ou dans une unité d'oxydation à haute température. Un sixième flux liquide enrichi en dichloropropanol est soutiré de la colonne (16) et envoyé dans la section (2) de la colonne de lavage (1) via la conduite (17). Un septième flux liquide enrichi en impuretés du chlorure d'hydrogène dont le point d'ébullition est supérieur à celui

10 du dichloropropanol est soutiré de la colonne (16) via la conduite (15). Ce septième flux peut être envoyé dans une unité de stockage ou dans une unité d'oxydation à haute température.

Un troisième flux gazeux comprenant le chlorure d'hydrogène gazeux purifié quitte la colonne (1) via la conduite (13) pour être acheminé vers l'unité

15 d'hydrochloration de glycérol.

Grâce à cet appareillage, la teneur en monochlorobenzène de l'HCl peut être ramenée de 250 ppm à moins de 10 ppm dans le troisième flux gazeux sortant de la colonne (1) via la conduite (13). Cette opération permet donc d'épurer efficacement le chlorure d'hydrogène en monochlorobenzène. On

20 obtient de la sorte un produit utilisable sans inconvénient pour une étape d'hydrochloration de glycérol.

Selon une deuxième forme d'exécution, l'agent de lavage est constitué essentiellement d'un flux de purge provenant d'une installation de fabrication de dichloropropanol par hydrochloration de glycérol au moyen de chlorure

25 d'hydrogène. Le chlorure d'hydrogène purifié est emmené vers une unité d'hydrochloration de glycérol.

Dans une première variante du deuxième mode d'exécution, on procède comme dans le premier mode d'exécution sauf que le flux de purge est utilisé en lieu et place du dichloropropanol dans les différentes canalisations et colonnes.

30 Dans une deuxième variante du deuxième mode d'exécution, on procède comme dans la première variante sauf que la conduite (17) n'existe pas.

Dans une troisième variante du deuxième mode d'exécution, on procède comme dans la première variante sauf que la colonne de distillation (16) et les canalisations (14), (15) et (17) n'existent pas, et le flux soutiré par la

35 canalisation (11) alimente une unité d'oxydation à haute température.



- 22 -

Dans une quatrième variante du deuxième mode d'exécution, on procède comme dans la deuxième variante sauf que la colonne de stripping (10) et les canalisations (11) et (12) n'existent pas, et le flux soutiré par la canalisation (9) alimente une unité d'oxydation à haute température.

### REVENDICATIONS

- 1 – Procédé pour la purification de chlorure d'hydrogène, comprenant au moins une étape de mise en contact dudit chlorure d'hydrogène avec un agent de lavage contenant au moins une chlorhydrine.
- 5            2 – Procédé selon la revendication 1, dans lequel au moins une partie du chlorure d'hydrogène est à l'état gazeux.
- 3 – Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le chlorure d'hydrogène contient des composés organiques aromatiques.
- 4 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le  
10 chlorure d'hydrogène est le sous-produit de la fabrication d'isocyanates organiques.
- 5 – Procédé selon la revendication 4, dans lequel le chlorure d'hydrogène est le sous-produit de la fabrication d'isocyanates organiques par réaction de phosgène avec une amine organique.
- 15            6 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel les composés organiques aromatiques sont des composés chloroaromatiques.
- 7 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la chlorhydrine est choisie parmi le monochloropropanediol, le dichloropropanol, et leurs mélanges.
- 20            8 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel l'agent de lavage contient en outre, au moins un composé choisi parmi l'eau, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters d'acide carboxylique, les éthers, les hydrocarbures halogénés, les époxydes, les métaux, et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.
- 25            9 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'agent de lavage est substantiellement constitué de dichloropropanol à l'état liquide.

10 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'étape de mise en contact avec l'agent de lavage est effectuée à une température comprise entre 10 et 120°C, et à une pression comprise entre 1 et 20 bar absolu.

11 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le débit d'agent de lavage est compris entre 0,5 et 50 % en poids par rapport au débit de chlorure d'hydrogène à purifier.

12 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le chlorure d'hydrogène est destiné à être utilisé dans une réaction d'hydrochloration d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé.

13 – Procédé de fabrication d'une chlorhydrine, dans lequel on réalise le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 pour obtenir du chlorure d'hydrogène purifié, et dans lequel on fait réagir un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, un ester d'un hydrocarbure aliphatique polyhydroxylé, ou un mélange d'entre eux, avec un agent de chloration contenant ledit chlorure d'hydrogène purifié, pour obtenir la chlorhydrine.

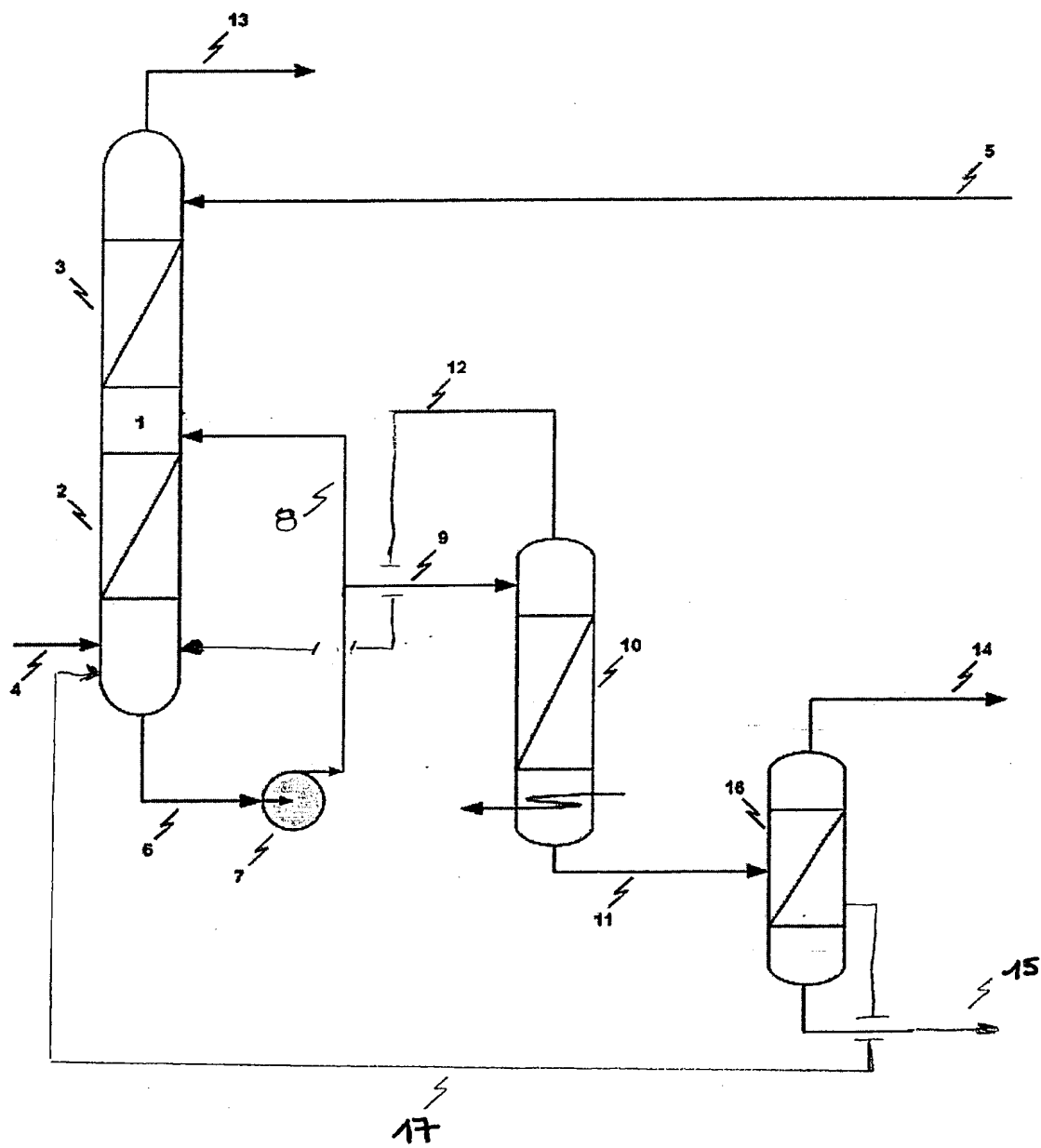
14 – Procédé de fabrication d'un époxyde, dans lequel on réalise le procédé selon la revendication 13 pour obtenir une chlorhydrine et dans lequel on soumet ladite chlorhydrine à une réaction de déshydrochloration.

15 – Procédé de fabrication de résines époxy ou d'éthers de glycidyle ou d'esters de glycidyle ou de produits utilisables comme coagulants ou de résines résistant à l'eau ou d'agents de cationisation ou d'agents retardateurs de flamme ou d'ingrédients pour détergents ou d'élastomères de l'épichlorhydrine, comprenant le procédé de la revendication 14 dans lequel l'époxyde est l'épichlorhydrine et dans lequel on soumet l'épichlorhydrine, à une réaction avec au moins un composé sélectionné parmi les monoalcools, les acides mono carboxyliques, les polyols, les polyamines, les amino alcools, les polyimides, les polyamides, les acides polycarboxyliques, de l'ammoniac, les amines, les polyaminoamides, les polyimines, les sels d'amine, l'acide phosphorique, les sels d'acide phosphorique, les oxychlorures de phosphore, les esters de l'acide phosphorique, les acides phosphoniques, les esters d'acides phosphoniques, les sels d'acides phosphoniques, les acides phosphiniques, les esters d'acides phosphiniques, les sels d'acides phosphiniques, les phosphines oxyde, les phosphines, les alcools éthoxylés, les oxydes d'alkylène ou de phénylène, et les

- 25 -

mélanges d'au moins deux d'entre-eux, ou dans lequel on soumet de l'épichlorhydrine selon l'invention à une réaction d'homopolymérisation.

Figure 1





# **RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 715159  
FR 0856138

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A,D	FR 2 881 732 A (SOLVAY [BE]) 11 août 2006 (2006-08-11) * abrégé * * revendications 1-8 * -----	1-15	C01B7/07 C01B7/01 C07D303/08 C07D301/02 C08G59/02
A	MYSZKOWSKI J ET AL: "Removal of chlorinated organic impurities from hydrogen chloride" CA,, 1 janvier 1900 (1900-01-01), XP002352444 * abrégé *	1-15	
A	MYSZKOWSKI J ET AL: "Removal of organic compounds from gaseous hydrogen chloride by an absorption method" CA,, 1 janvier 1900 (1900-01-01), XP002352445 * abrégé *	1-15	
A	MILCHERT E ET AL: "Recovering hydrogen chloride and organic chloro compounds from the reaction mixture in the chlorination of ethylene" CA,, 1 janvier 1900 (1900-01-01), XP002352443 * abrégé *	1-15	
A	FR 2 872 504 A (ARKEMA SA [FR]) 6 janvier 2006 (2006-01-06) * abrégé * -----	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 avril 2009		Alvarez Rodriguez, C	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0856138 FA 715159**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-04-2009**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2881732	A	11-08-2006	AR 055558 A1	22-08-2007
			CA 2596606 A1	17-08-2006
			CN 101115677 A	30-01-2008
			EP 1855990 A1	21-11-2007
			WO 2006084832 A1	17-08-2006
			JP 2008529939 T	07-08-2008
			KR 20070103017 A	22-10-2007
			NO 20073898 B	07-11-2007
			US 2009022653 A1	22-01-2009
-----				
FR 2872504	A	06-01-2006	CN 1769160 A	10-05-2006
			US 2006008410 A1	12-01-2006
-----				